M. SMOLUCHOWSKI

PRZYCZYNEK DO KINETYCZNEJ TEORYI TRANSPIRACYI, DYFUZYI I PRZEWODNICTWA CIEPLNEGO W GAZACH ROZRZEDZONYCH

KRAKÓW
NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ
1910.

M. SMOLUCHOWSKI

PRZYCZYNEK DO KINETYCZNEJ TEORYI TRANSPIRACYI, DYFUZYI I PRZEWODNICTWA CIEPLNEGO W GAZACH ROZRZEDZONYCH

KRAKÓW
NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ
1910.

Osobne odbicie z T. L. Ser. A. Rozpraw Wydziału mat.-przyr.
Akademii Umiejętności w Krakowie.

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.

Przyczynek do kinetycznej teoryi transpiracyi, dyfuzyi i przewodnictwa cieplnego w gazach rozrzedzonych

przez

M. Smoluchowskiego.

Rzecz przedstawiona na posiedz. Wydz. mat.-przyr. w dniu 4-ym Lipca 1910 r.

I.

Zjawiska lepkości w gazach rozrzedzonych i transpiracyi termicznej wzbudzały trzydzieści lat temu powszechną uwagę i nawet odegrały dość ważną rolę w uzasadnieniu podstaw teoryi kinetycznej, ale od tego czasu przestano zupełnie się niemi zajmować, mimo że dużo jeszcze na tem polu pozostawało do zbadania; dopiero w ostatnich latach okazały się ważne przyczynki do tego przedmiotu, mianowicie prace Knudsena [1]), rozszerzające zakres naszych wiadomości przez użycie znacznie większych rozrzedzeń niż te, które w dawniejszych badaniach bywały stosowane.

Nie wchodząc w dyskusyę części doświadczalnej tych badań, pragnąłbym jednak dodać do nich kilka uwag teoretycznych, gdyż wywody teoretyczne Knudsena wydają mi się niejasne i pod wielu względami wadliwe.

Wady te pochodzą głównie stąd, że autor ten posługuje się wyłącznie dawną metodą rozumowania, pochodzącą od Maxwella (w pierwszych jego pracach), dalej od Clausiusa i Meyera, a polegającą na hipotezie „kul sprężystych", na pojęciu średniej drogi swobodnej i na przypuszczeniu normalnego prawa rozkładu prędkości cząsteczek według Maxwella. Tymczasem wiadomo,

[1]) Knudsen Ann. d. Phys. 28, 75, 1909; 31, 205, 633, 1910.

dzięki pracom późniejszym Maxwella i Boltzmanna, że wszystkie owe obliczenia, o ile tyczą się lepkości, dyfuzyi i przewodnictwa cieplnego, są w zasadzie błędne, gdyż w tych zjawiskach prawo rozdziału prędkości zmienia się i pominięcie tego czynnika pociąga za sobą błędy tego samego rzędu jak końcowy rezultat. Błędy te ujawniają się zwłaszcza w pewnych sprzecznościach, na które n. p. Kirchhoff w swych wykładach o cieple (str. 210) i Boltzmann w swojej Gastheorie (I, str. 93—96) zwracają uwagę, mianowicie: wychodząc z założenia, że w gazie istnieje jednostajny spadek temperatury, dochodzi się do wyniku, że albo ciśnienie musi być nierówne w różnych jego częściach, albo musi istnieć wspólny ruch postępowy całego gazu. Właśnie na takich samych wywodach Knudsen oparł całą swoją argumentacyę, tyczącą się transpiracyi termicznej.

W rzeczywistości poprawna metoda Maxwella i Boltzmanna[1]) dowodzi, że w powyższym przypadku funkcya, określająca prawdopodobieństwo prędkości ξ, η, ζ przybiera formę:

$$f(\xi, \eta, \zeta) = Ae^{-h(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\left[1 + a\xi + b\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\right]$$

gdzie spółczynnik b jest zależny od wielkości spadku temperatury, gdzie dalej spółczynnik a tak może być oznaczony, że gaz będzie w spoczynku; dla ciśnienia gazu zaś otrzymuje się wartość wszędzie jednakową.

Maxwell udowodnił, że nierówności w ciśnieniu oraz natężenia styczne wewnątrz gazu muszą powstać, ale tylko wówczas, jeżeli spad temperatury nie jest liniowy. Oprócz tego muszą też wystąpić napięcia styczne na powierzchni ścian zamykających gaz, które spowodują powstanie prądu skierowanego wzdłuż ścian, z miejsc zimniejszych ku cieplejszym, ale przyczyna tego zjawiska jest zupełnie inna niż u Knudsena.

Mianowicie powierzchnia ciała stałego według Maxwella działa tak, że tylko pewien ułamek $(1-f)$ spadających na nią cząsteczek zostaje regularnie odbity, pozostałe zaś zostają zaabsorbowane i na nowo wyrzucone z prędkościami, stosującemi się do normalnego prawa rozkładu. Częściowe przywrócenie, w warstwie powierzchownej, normalnego rozkładu prędkości zamiast zmienionego,

---

[1]) Maxwell, Papers II p. 681; Phil. Trans. **170**, 231, 1879. Boltzmann, Gastheorie I p. 185.

panującego we wnętrzu gazu, jest właśnie powodem owych nierówności ciśnienia i owych prądów, które rozumiemy przez transpiracyą termiczną.

Dotychczas jedynie na podstawie Maxwella teoryi „piątych potęg" udało się wykonać te obliczenia w racyonalny (choć naturalnie także uproszczony) sposób; jedyny dotychczas racyonalny wzór, obejmujący normalną transpiracyę gazu przez rurki włoskowate, zjawisko ślizgania się i zjawisko transpiracyi termicznej, jest wzór (77) powyżej cytowanej rozprawy Maxwella (której Knudsen widocznie nie znał, gdy pisał swe pierwsze dwie prace).

Zauważę przy tej sposobności, że owe prądy cząsteczkowe, powodujące transpiracyę termiczną, muszą się też ujawniać w inny sposób: przez pozorne powiększenie przewodnictwa cieplnego gazu. Wykonanie przybliżonego obliczenia (patrz Bulletin de l'Acad. d. Sc. de Cracovie za m. Lipiec 1910 A) dowodzi, że wpływ ten będzie czynny, zwłaszcza przy wyższych ciśnieniach i w szerokich naczyniach, lecz że wogóle musi on być tak nieznaczny, że trudno będzie wykazać go doświadczalnie.

Obliczenia Maxwella, o których była mowa dotychczas, mają jednak ograniczony zakres ważności. Nie można ich stosować do wielkich rozrzedzeń, w których średnia długość drogi swobodnej cząsteczek jest wielkością porównywalną z rozmiarami naczynia (średnicą rurki włoskowatej). Stopień przybliżenia tych rachunków jest wówczas niewystarczający i trzebaby w nich uczynić znaczne zmiany, utrudniające przeprowadzenie całej analizy, żeby i ten przypadek został objęty.

II.

Zupełnie łatwo jednak można rozwinać teoryę tych zjawisk w razie jeszcze większych rozrzedzeń, t. j. jeżeli droga swobodna jest znaczna w porównaniu do rozmiarów naczynia. Wówczas wolno pominąć zupełnie wpływ spotkań wzajemnych między cząsteczkami i rozdział prędkości można łatwo obliczyć na podstawie założenia Maxwella co do działalności, emisyjnej lub odbijającej, ścian naczynia. Wskutek tego będzie tu istniała ścisła analogia do zjawisk promieniowania, tak że odnajdziemy tu nawet prawo Lamberta, jeżeli w niem podstawimy za zdolność emisyjną liczbę cząsteczek „wysyłanych" w jednostce czasu przez jednostkę powierzchni, oraz

podobnie jeśli uznamy za promieniowanie, padające na daną powierzchnię, odpowiednią liczbę spadających cząsteczek.

Na tej podstawie można rozwinąć teoryę transpiracyi gazu bardzo rozrzedzonego przez rurkę włoskowatą w sposób zupełnie ścisły i przejrzysty — w przeciwstawieniu do zawiłych, a częściowo wadliwych obliczeń Reynoldsa i Knudsena.

Wynik, tyczący się transpiracyi przez rurkę o przekroju kołowym (o promieniu a, długości L) jest identyczny z wzorem podanym przez Knudsena, według którego masa gazu przepływającego jest dana przez wzór:

$$Q = \frac{4\sqrt{2\pi}}{3}\sqrt{\frac{\varrho_0}{p_0}}\,\frac{p_2 - p_1}{L}\,a^3.$$

Ale zgodność ta jest raczej przypadkowa, gdyż n. p. dla przekroju prostokątnego wspomniane dwa sposoby rachowania dają wyniki, różniące się zupełnie pod względem spółczynnika liczbowego.

Można te rozumowania łatwo uogólnić, na mocy zasady podobieństwa dynamicznego, do przypadku naczynia jakiegobądź kształtu; pokazuje się, że — w razie, jeżeli rozmiary jego są małe w porównaniu do długości drogi swobodnej — objętość gazu przepływającego wskutek danej różnicy ciśnień nie zależy wcale od lepkości gazu, lecz jest odwrotnie proporcyonalna do pierwiastka z jego ciężaru cząsteczkowego. Odnajdujemy w tym wyniku to samo prawo, które wyznacza przepływ gazu przez wązki otwór, t. j. prawo Grahama-Bunsena; rozumiemy także z tego punktu widzenia dawne doświadczenia Grahama i Reynoldsa, które stwierdziły taką właśnie zależność dla dyfuzyi gazów przez pewne ciała porowate.

Jeżeli gaz przepływający jest mieszaniną, wtedy każdy ze składników będzie przechodził bez względu na obecność innych; a zatem skład mieszaniny zmieni się; zjawisko to odkryte przez Grahama zostało nazwane atmolizą. To znaczy, że zjawiska dyfuzyi odbywają się przy takich rozrzedzeniach według zupełnie odmiennych praw aniżeli normalnie. Przy wyższych ciśnieniach tarcie prądu cząsteczkowego o ścianę musi także przeciwdziałać dyfuzyi w warstwie, do ściany przylegającej, musi przeto wywołać zjawisko analogiczne poniekąd do „skoku temperatury“, który spostrzegamy w przypadku przewodzenia ciepła w gazach rozrzedzonych.

Analogicznie do omawianej teoryi „transpiracyi wskutek różnicy ciśnień“ można rozwinąć teoryę transpiracyi wskutek różnic temperatury; warunek równowagi gazu w naczyniu zamkniętem wynika bezpośrednio z analogii do promieniowania, mianowicie jest następujący: częstość uderzeń cząsteczkowych o powierzchnię ścian musi być wszędzie jednakowa, co pociąga za sobą konsekwencyę, że ciśnienie gazu będzie wzrastało w kierunku ku miejscom cieplejszym w stosunku pierwiastka z temperatury.

III.

Przewodnictwo cieplne gazów bardzo rozrzedzonych będzie również podlegało odmiennym prawom niż przy wyższych ciśnieniach, przy których długość drogi swobodnej może być jeszcze uważana za małą w porównaniu do rozmiarów naczynia. Zwróciłem na to uwagę [1]) przy sposobności badań nad „skokiem temperatury“, występującym przy owych wyższych ciśnieniach. Na podstawie rozumowania uproszczonego podałem rząd wielkości przewodnictwa, którego oczekiwać należy w gazie bardzo rozrzedzonym. Mianowicie ilość ciepła traconego przez każdy cm^2 powierzchni, na jeden stopień różnicy temperatury, wynosiłaby według tego rachunku, bez względu na grubość warstwy gazu:

$$Q = \frac{1-\beta}{1+\beta} \frac{\varrho s c}{6}$$

gdzie s jest ciepło właściwe, c prędkość cząsteczek, a ułamek β wyznacza stopień wyrównywania się temperatury przy jednem uderzeniu cząsteczki gazu o ścianę.

Dokładne badania doświadczalne nad temi zjawiskami, występującemi przy największych rozrzedzeniach, wykonali w ostatnich czasach pp. Soddy i Berry [2]). Stwierdziły one przewidzianą proporcyonalność do gęstości oraz rząd wielkości Q. Dla czynnika $\frac{1-\beta}{1+\beta}$ zaś w powyższym wzorze wynikałyby dla jedenastu gazów liczby, zawarte między 1·09 (dla argonu) i 0·25 (dla wodoru). Jednakże, gdy chodzi o takie porównanie liczbowe, nie można używać

---

[1]) Smoluchowski, Wien. Sitzgsber. **107**, 327, 1898.

[2]) Soddy and Berry, Proc. Roy. Soc. **83** A, 254, 1910.

wzoru przybliżonego, lecz powinno się wykonać obliczenie zupełnie ścisłe. Przy pomocy takiego obliczenia (szczegóły patrz w Bulletin, Lipiec 1910 A) otrzymuję obecnie wynik następujący: liczbę 6 w owym wzorze należy zastąpić przez wielkość $\sqrt{6\pi}$; zatem wartości podane przez owych autorów, będące miarą dla $\frac{1-\beta}{1+\beta}$ należy pomnożyć przez ułamek $\sqrt{\frac{\pi}{6}} = 0{\cdot}7236$. Tym sposobem znika zatem trudność, polegająca na tem, że znaleziono liczby większe od jedności. Nawet dla argonu ta liczba wynosi tylko 0·79, co dowodzi, że wyrównywanie ciepła cząsteczek przez uderzenie o ścianę bywa zawsze niezupełne. Zależność tej liczby od ciężaru i składu cząsteczek zgadza się z tem, co można a priori o spółczynniku β powiedzieć.

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III. Tom 6. Dział A.

Ogólnego zbioru tom 46 A.

M. Sabat: Wpływ promieni radu na przewodnictwo elektryczne elektrolitów str. 1—6). — G. Gittelmacher-Wilenko: O hippokoprosterynach (str. 7—10). — E. Romer: Epoka lodowa na Świdowcu (3 tabl., i 8 ryc., str. 11—82). — S. Niementowski: Oksychinakrydyna i florchinyl (str. 83—98). — S. Niementowski: O azoacetanilidzie (str. 99—102). — W. Friedberg: Zagłębie mioceńskie Rzeszowa Część II (1 mapka oryentacyjna, str. 103—128). — M. Smoluchowski O drodze średniej cząsteczek gazu i o związku jej z teoryą dyfuzyi (str. 129—140). — K. Ciesielski: O kilku pochodnych cyanku p-ksylylu (str. 141—146). — E. Blumenfeld: O orto-tolyloetylaminie (str. 147—152). — J. Latkowski: O wpływie łaniu surowicy krwi na jej punkt marznięcia (str. 153—164). — W. Arnold: O nowej reakcyi nitroprusydkowej moczu (str. 165—170). — A. Ehrenpreis: O działaniu żelazocyanku potasowego na sole dwuazoniowe (str. 171—18?). — W. Arnold: bicki: Pomiary napęcia powierzchniowego metodą małych baniek (21 ryc., str. 181—232) — J. Kozak: O niektórych pochodnych orto- i parabutylotoluoli trzeciorzędnych (str. 232—242). — T. Nowosielski: O kondensacyi piperylu z aldehydem benzoesowym i amoniakiem (str. 243—250). — Z. Weyberg: Kryształy klasy bisfenoidu tetragonalnego (1 tabl., str. 251—256) — M. Smoluchowski: Zarys teoryi kinetycznej ruchów Browna i roztworów mętnych (str. 257—281). — L. Bruner: Przyczynek do teoryi działania siarkowodoru na sole metali ciężkich (str. 283—290). — J. Merunowicz i J. Zaleski: Redukcya pochodnych barwika krwi zapomocą Zn i HCl (str. 291—294). — J. Morozewicz: O metodzie oddzielania potasu i sodu w postaci chloroplatynianów (str. 295—302). — Errata str. 303).

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III. Tom 7. Dział A.

Ogólnego zbioru tom 47 A.

M. Smoluchowski: Przyczynek do teoryi ruchów cieczy lepkich, zwłaszcza zagadnień dwuwymiarowych (5 ryc., str. 1—16). — W. Humnicki: O kondensacyi acetoguanaminy z aldehydami aromatycznymi (str. 17—20). — A. Bolland: O gwajakowej reakcyi oksyhemoglobiny (str. 21—42). — H. Merczyng: Bieg cieczy w rurociągach przy znacznem przecięciu żyły ciekłej i znacznej chyżości (str. 43—62). — L. Grabowski: O błędach fizyologicznych przy pomiarach astronomicznych zapomocą mikrometrów okkultacyjnych (str. 63—84). — A. Bolland: O aloinowej reakcyi oksyhemoglobiny (str. 87—90). — K. Kling: O aldehydzie para-tolylo-octowym i jego pochodnych (str. 91—98). — Z. Thullie: Zjawiska diamagnetyzmu a teorya elektronów (str. 99—116). — St. Niementowski: Kondensacya kwasu antranilowego z benzoyloctanem etylowym (str. 117—134). — L. Bruner i St. Tołłoczko: O szybkości rozpuszczania ciał stałych (część druga z 2 tablicami w tekście) (str. 135—152). — Władysław Złobicki: Wpływ radu na przewodnictwo elektryczne roztworów koloidowych (z ryciną w tekście) (str. 153—166). — K. Zakrzewski: O analizatorze eliptycznym półcieniowym (z 2 rycinami w tekście), (str. 167—178). — M. Smoluchoski: Teorya kinetyczna opalescencyi gazów w stanie krytycznym oraz innych zjawisk pokrewnych (str. 179—198). — Henryk Merczyng: Podręcznik matematyczny szkół polskich za Zygmunta III-go (z 3 rysunkami), (str. 199—218). — Jan Lewiński: Utwory jurajskie t. zw. »pasma Sulejowskiego« (z jedną ryciną), (str. 219—244).

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III. Tom 8. Dział A.

Ogólnego zbioru tom 48 A.

J. Lewiński: Pasmo przedborskie (z tablicą I) (str. 1—28). — Z. Motylewski: Dwuhydrooksychinoksalin i jego pochodne (str. 29—42). — J. Bielecki: O trójaldehydzie mezytylenowym (1. 3. 5-trójmetylalbenzenie) (str. 43—46). — J. Bielecki i A. Koleniew: O wpływie grup metylowych na własności farbierskie barwników zasadowych trójfenylmetanowych (str. 47—60). — J. Browiński: O obecności